

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s) : Norihiko NAKAGAWA et al.

Application No.: Group:

Filed: April 7, 1998 Examiner:

For: LAMINATING PROPYLENE/1-BUTENE RANDOM COPOLYMER COMPOSITION
AND COMPOSITE FILM USING THE SAME

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

April 7, 1998
1155-0167P

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s) :

| <u>Country</u> | <u>Application No.</u> | <u>Filed</u> |
|----------------|------------------------|--------------|
| JAPAN | 88273/1997 | 04/07/97 |

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: 

MARC S. WEINER

Reg. No. 32,181

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment
(703) 205-8000
/gg

Document I

10971 U.S. PRO
09/781453
02/13/01


Practical Plastic Dictionary

実用プラスチック事典

材料編

Material Revision

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
this Office.

願年月日
Date of Application: 1997年 4月 7日

願番号
Application Number: 平成 9年特許願第088273号

願人
Applicant(s): 三井化学株式会社

1998年 2月27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

荒井 寿光

出証番号 出証特平10-3010173

第1章 ポリエチレン

1. はじめに

(1) ポリエチレンの分類

JIS K 6748によると、ポリエチレン(PE)とは、エチレンの単独重合体、エチレンと5mol%以下の α -オレフィン単量体との共重合体およびエチレンと官能基に炭素、酸素および水素原子だけを持つ1mol%以下の非オレフィン単量体との共重合体と定義されている。また、ISO DIS 1872/1.2では、共重合成分の量を50mol%以下まで認めている。すなわち、一口にPEといっても、その範囲は広いが、本章では、主としてエチレンの単独重合体、および、エチレンと数mol%以下の α -オレフィン単量体との共重合体について説明する。なお、エチレンと官能基に炭素、酸素および水素原子だけを持つ非オレフィン単量体との共重合体については、EVAおよびアイオノマーが別の章でとりあげられている。

ポリエチレンの分類の方法には二通りあり、一つは密度による分類である。共重合成分の量によって密度が異なるが、この密度の違いによって表1-1に示すように、低密度ポリエチレン(LDPE: Low Density PolyEthylene)、中密度ポリエチレン(MDPE: Middle Density PolyEthylene)、高密度ポリエチレン(HDPE: High Density PolyEthylene)に分類される。

今一つの方法は製造法による分類であり、重合反応時の圧力によって高圧法、中圧法、低圧法に分けられる。

ところが、図1-1に示すように、製造法によっ

て生成するPEの分子構造が異なり、これによって密度が変わるために、製造法・分子構造・密度をからめた分類がよく使われる。高圧法すなわち1,000気圧以上の高圧下ラジカル重合法で製造されるPEは、エチル基などの短鎖分岐のほか長鎖分岐を含み、密度の低いLDPEとなる。これは、高圧法低密度ポリエチレン(HPLD: High Pressure Low Density)と呼ばれている。一方、数十気圧以下の中・低圧下、遷移金属触媒を用いて配位アニオン重合で製造されるPEは直鎖状であり、エチレンの単独重合体は密度が高い。高圧法では密度の高いものができるので単にHDPEと呼ばれる。ところが、中・低圧法でも α -オレフィンを共重合すれば短鎖分岐が導入され中・低密度のポリエチレンとなる。とくに、HPLDと密度範囲が重なる領域のLDPEは、

(a) 高圧法低密度ポリエチレン(HPLD)



(b) 直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)



(c) 高密度ポリエチレン(HDPE)

Fig. 1-1

図1-1 ポリエチレンの構造

Table

表1-1 密度によるポリエチレンの分類

| 名 称 | 密度範囲 (g/cm ³) | |
|-----------------|---------------------------|----------------|
| | JIS K 6748-1981 | ASTM D 1248-84 |
| 低密度ポリエチレン(LDPE) | 0.910~0.929 | 0.910~0.925 |
| 中密度ポリエチレン(MDPE) | 0.930~0.941 | 0.926~0.940 |
| 高密度ポリエチレン(HDPE) | 0.942~ | 0.941~ |

▶購買に関する問い合わせ先
☎(03) 3366-1414 産業調査会 マーケティングセンター

実用プラスチック事典 材料編

初版第1刷 1993年5月1日

初版第2刷 1993年9月20日

初版第3刷 1996年4月20日

定価 29,900円

編集実用プラスチック事典編集委員会

発行人 平野陽三

発行所 株式会社 産業調査会
事典出版センター

印刷所 株式会社 平河工業社

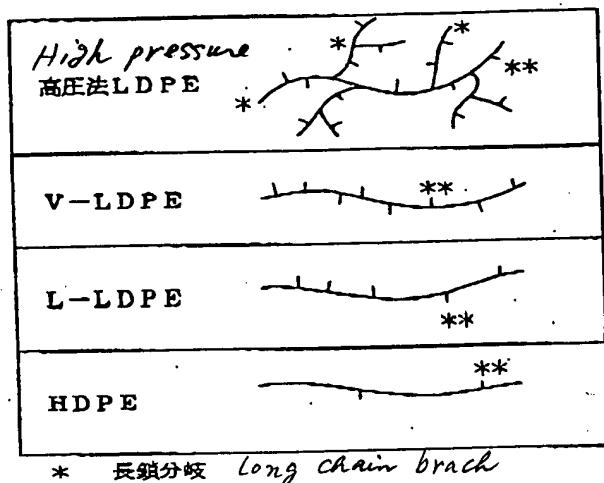
製本所 株式会社 関山製本社

©1993 SANGYO CHOSAKAI 不許複製・無断転載 ISBN4-88282-517-1 C3558

最新ラミネート加工技術書

加工技術書

図1 各種ポリエチレンの構造(模式図)



* 長鎖分岐 Long chain branch
** 短鎖分岐 Short chain branch

表3 LLDPEの物性比較

| 物 性 | LDPE よりも | HDPE よりも |
|---------------|----------|----------|
| 引 強 強 さ | 強 い | 弱 い |
| 伸 び | 大 き い | 大 き い |
| 衝 撃 強 さ | 強 い | 同 等 |
| 耐 ストレスクラッキング性 | 強 い | 同 等 |
| 耐 热 性 | 高 い | 低 い |
| 剛 性 | 高 い | 低 い |
| ソ リ (成形歪) | 少 い | 少 い |
| 加 工 性 | 難 し い | 容 易 |
| ヘ イ ズ | 同 等 | 良 好 |
| 光 沢 | 劣 る | 良 好 |
| 透 明 性 | 同 等 | 良 好 |
| 溶 融 強 度 | 小 さ い | 小 さ い |
| 融 点 範 囲 | 広 い | 広 い |

やプロセス、触媒能力などの違いによって明確な差があるの
で、一部商品名を用いることをお許し願いたい。

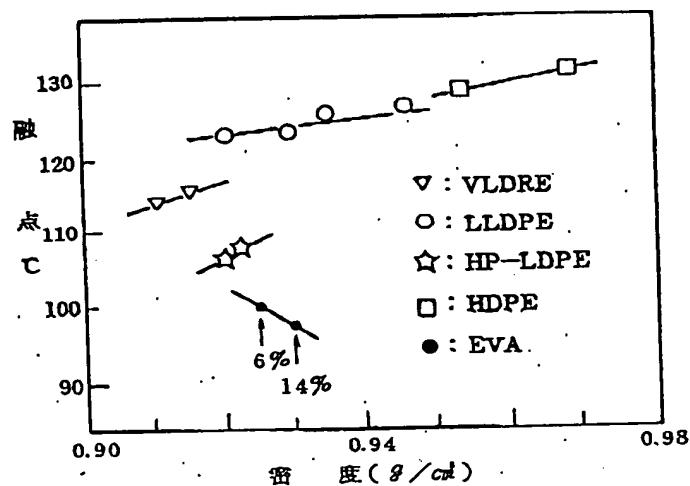
4-3 融 点

LLDPEで、共重合させるコモノマー(α-オレフィン)の量を増すと、短鎖分岐の数が増え結晶性が閑密されるため、密度が低下すると共に融点も低くなる。

図2⁷⁾にLLDPEの密度と融点の関係を示す。LLDPEの融点は、高圧法 LDPEよりも10~20℃も高い値を示している。このことは、包装材料として使用する際、ヒートシール温度は高くなるが、ボイル殺菌など使用温度が高い用途に適用できることを示している。

VLDPEは、高圧法 LDPEと LLDPEの中間に融点が記してあるが、高圧法 LDPEよりも低いEVA(低VA含有量)と同等の低温シール性を示す。VLDPEの低温シール

図2 LLDPEの融点と密度



性の根源は、図3⁷⁾に示すDSCチャートで説明できる。LLDPEは、DSCで複数のピークを示す。主ピークは密度が下がるに従い低温側へ移り、同時に高温側のピークが小さくなり、低温側に広い融解部が現れる。これら低温側の融解部が、VLDPEの低温シールを可能にしている。

しかし、この密度と融点の関係は、触媒を含む重合技術やα-オレフィンの影響を大きく受けるため、同じ密度のVLDPEであればどれも同じ性質(低温シール性)が得られる訳ではないことを注意しておく必要がある。

融点と相關するピカット軟化点と密度の関係を図4⁷⁾に示す。LLDPEやVLDPEは、高圧法 LDPEやEVAよりも軟化温度が高い分、高温にさらされる用途に用いられる。

図3 ウルトゼックスの融点(DSCチャート)

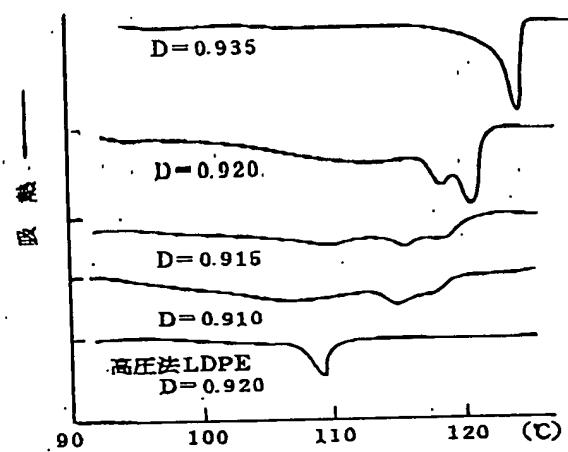


Table 1

表1 ポリエチレンの製造法

| 製造方法 | 条件 | |
|---------|---------|-------------|
| | 温度(℃) | 圧力(気圧) |
| 高圧法 | 120～300 | 1,500～3,000 |
| (a)溶液重合 | 125～250 | 30～100 |
| | 30～90 | ～15 |
| (c)気相重合 | 80～110 | 7～20 |

sure

Medium

表2 国内で製造中のLLDPE

| 製造プロセス | メーカー | 商品名 | 生産量 (千トン/年) |
|--------|-----------------------|-------------------------------------|----------------|
| 液相法 | 自社技術 | 三井石化 ネオゼックス | 45 |
| | D S M | 出光石化 モアテック | 38 |
| | Dow, DuPont Canada | 旭化成 ダウレックス スクレア | 輸入販売 |
| | 中低圧法転用 (自社技術) | 昭和電工 ショウレックススリニア | 20 |
| 気相法 | 同上 | 日石化学 リニレックス | 20 |
| | UCC | 三菱油化 ユカロンL-L ノバテック-L | 75 |
| | 同上 | 日本ユニカ NUCポリエチレンL-L (ナックフレックス) | 75 |
| 高圧法 | 高圧法転用 (CdF) | 住友化学 スミカセン-L | 25 |
| | 同上 | TOSO ニボロン-L | 25 |
| | 同上 | 宇部興産 ウベポリエチレン | - |

量が小さいと発表されている。品質上はコモノマーに、揮発しやすい、单一成分を用いなければならないとされており、溶液法に比べ制約を受ける。最近は、コモノマーの選択、分子量分布のコントロール幅も広くなりつつある模様である。⁵⁾

2) スラリー法

溶媒を用いる液相重合法は、スラリー法と溶液法に分けられる。スラリー法は、溶媒を用いるがスラリー(異相系)であるので、反応容器内の溶液が粘度が低いことから、比較的コンパクトな設備で生産することができ、溶媒の除去が容易であるなどの利点がある。

一方、低密度化については、低分子量低密度ポリマーが溶媒に溶け込み、溶液が高粘度になったり、ポリマーが膨潤して塊状化するため、0.930以下のLLDPE生産は制限を受ける。

3) 溶液法

溶液法の重合は溶液中で行われる。溶液状態を維持するため高温で反応が行われる。品質面では、低密度化の許容範囲が広く、コモノマーは溶媒に溶解させるため炭素数の大きいものまで選択の自由度が多く、品質が均一で、低密度化でき

る範囲も広く、VLDPEの生産に適しているなど優れた点が多い。

4. LLDPEの特性

4-1 分子構造

LLDPEは、高圧法ポリエチレンと同じ密度であっても、製造法の違いから分子構造が異なるため、特性上も異なった特徴を示す。

高圧法ラジカル重合では、分子内連鎖移動(Intramolecular chain transfer)によるC₂～C₆の短鎖分岐が生成する他、生長中のポリマー末端ラジカルと生長したポリマー分子との間で、分子間連鎖移動(Intermolecular chain transfer)が起こって長鎖分岐を生成する。この長鎖分岐が高圧法PEの特徴であり、イオン重合による中低圧法では得られない。高圧法では、反応温度、反応圧力、連鎖移動剤などによって、平均分子量、分岐度を制御する。

中低圧法では、重合条件によって分子鎖内に分岐を生成させることが困難であるので、短鎖分岐を導入して密度を下げる

ため、α-オレフィン(ブチene-1, ヘキセン-1, 4-メチルベンゼン, オクテノ-1など)との共重合が行われる。したがって、中低圧法で重合された低密度ポリエチレンは、短鎖分岐を持つが、直鎖状の構造の分子構造になる。この構造から、中低圧法-低密度ポリエチレンはLLDPE(Linear Low Density Polyethylene)と呼ばれている。

図1に、各種ポリエチレンの構造を模式的に示す。LLDPEのα-オレフィン共重合比率を増すと、さらに密度の低いポリエチレン(密度=0.915以下)ができる。この超低密度ポリエチレンが、VLDPEと呼ばれている。

4-2 基本物性

LLDPEは、上述の分子構造に起因する特性を示す他、触媒技術やコモノマー(α-オレフィン)の違いによって特徴が生じるが、一般的なLLDPEと他のポリエチレンとの基本物性の比較を表3⁶⁾に示す。分子構造から類推されるように、基本物性もHDPEとLDPEの中間に位置するものが多い。

その他、LLDPEの特徴的な物性を示すが、コモノマー

<レ>

| | |
|----------------|-------------|
| 冷却ロール | 178,191,984 |
| 冷却凝縮法 | 1178 |
| レイシール | 105,117 |
| レオロジー | 11 |
| レーザー穴あけ性能 | 1268 |
| レーザー光 | 1265 |
| レーザー光化学加工 | 1266 |
| レーザースキャニング | 1082 |
| レーザー彫刻セラミックロール | 586 |
| レーザー熱化学加工 | 1266 |
| レーザー熱加工 | 1268 |
| レーザー複合化学加工法 | 1266 |
| レーザー用光学系 | 1269 |
| レトルト殺菌 | 807 |
| レトルト食品 | 151 |
| レトルトタイプ接着剤 | 151 |
| レトルト・パウチ | 3 |
| レトルト包材 | 130 |
| レトルト包装 | 912 |
| レトルト容器 | 151 |
| レトルト用接着剤 | 152 |
| レベリング | 12,487 |
| 連続使用耐熱温度 | 847 |

<ロ>

| | |
|----------------|----------|
| 六員環構造 | 427 |
| ロスファクター | 981 |
| ロータリーコーター | 496 |
| ロータリースクリーン | 18 |
| ロック・コア・ワインディング | 1036 |
| ロッドコーナ | 15 |
| ローラープレス | 567 |
| ロール | 173,1022 |
| ロールコーナ | 106,116 |
| ロールサポート式ドライヤー | 956 |
| ロールサポート方式 | 164 |
| ロールスティック | 191 |
| ロールナイフコーナ | 15 |
| ロールのたわみ補償 | 172 |
| ロールプロッキング | 178 |
| ロール目 | 437,460 |
| ロールラベル | 939 |
| ロールリリース性 | 306 |

<ワ>

| | |
|----------------------|---------|
| ワイピング加工 | 549 |
| ワックス | 108,597 |
| ワックス・ラミネーション | 2 |
| ワックス・ホットメルトラミネート用接着剤 | 111 |
| 割れ強さ | 665 |

最新ラミネート加工便覧

1989年6月15日 印刷

1989年6月30日 発行

定価￥25,000(税・送料別)

発行人 荒木正義

発行所 加工技術研究会

東京都千代田区岩本町2-18-14原井第一ビル

電話 03(861)3858㈹

印刷 ダイエープリントセンター

電話 03(463)9311㈹